

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009166533 \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1992-293967/199236  
XRAM Acc No: C92-130665  
XRPX Acc No: N92-225207

**Surface treatment of electrophotographic photosensitive member substrate**  
**- by cutting in desired thickness, contacting with highly pure water and**  
**plasma CVD forming non-crystalline silicon@ contg. photosensitive layer**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )  
Inventor: KATAGIRI H; OHTOSHI H; OKAMURA R; TAKAI Y; TAKEI T  
Number of Countries: 017 Number of Patents: 015  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 501498	A1	19920902	EP 92103404	A	19920227	199236 B
JP 4352168	A	19921207	JP 91153748	A	19910530	199303
JP 4352169	A	19921207	JP 91153753	A	19910530	199303
JP 4352158	A	19921207	JP 91153720	A	19910530	199304
JP 5011481	A	19930122	JP 91188300	A	19910703	199308
US 5314780	A	19940524	US 92841989	A	19920226	199420
US 5480627	A	19960102	US 92841989	A	19920226	199607
			US 94200651	A	19940223	
EP 501498	B1	19980121	EP 92103404	A	19920227	199808
DE 69224088	E	19980226	DE 624088	A	19920227	199814
			EP 92103404	A	19920227	
JP 2786756	B2	19980813	JP 91153720	A	19910530	199837
JP 2786757	B2	19980813	JP 91153748	A	19910530	199837
JP 2828524	B2	19981125	JP 91153753	A	19910530	199901
JP 2991349	B2	19991220	JP 9155598	A	19910228	200005
JP 4274245	A	19920930	JP 9155598	A	19910228	200005
JP 3154260	B2	20010409	JP 91188300	A	19910703	200122

Priority Applications (No Type Date): JP 91188300 A 19910703; JP 9155598 A 19910228; JP 91153720 A 19910530; JP 91153748 A 19910530; JP 91153753 A 19910530

Cited Patents: 3.Jnl.Ref; JP 1130160; JP 2219062; JP 58011944

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 501498	A1	E	124	G03G-005/10	
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT SE					
JP 4352168	A		26	G03G-005/08	
JP 4352169	A		22	G03G-001/08	
JP 4352158	A		26	G03G-005/00	
JP 5011481	A		13	G03G-005/08	
US 5314780	A		70	G03G-005/00	
US 5480627	A		72	G03G-005/10	Div ex application US 92841989 Div ex patent US 5314780
EP 501498	B1	E	113	G03G-005/10	
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT SE					
DE 69224088	E			G03G-005/10	Based on patent EP 501498
JP 2786756	B2		25	G03G-005/08	Previous Publ. patent JP 4352158
JP 2786757	B2		26	G03G-005/08	Previous Publ. patent JP 4352168
JP 2828524	B2		23	G03G-005/08	Previous Publ. patent JP 4352169
JP 2991349	B2		19	G03G-005/00	Previous Publ. patent JP 4274245
JP 4274245	A			G03G-005/00	
JP 3154260	B2		14	G03G-005/00	Previous Publ. patent JP 5011481

Abstract (Basic): EP 501498 A

A method of treating a substrate for an electrophotographic photosensitive member comprising (a) cutting the surface of the substrate to remove the surface in a desired thickness and (b) contacting the cut surface with water at a temp. of 5-90 deg.C, having a resistivity of not less than 11 Mohm.cm at 25 deg.C, contg. fine particles with a particle dia. of not less than 0.2 micron on an amt. of not more than 10,000 particles/ml, contg. microorganisms in a total viable cell count of not more than 100/ml and contg. organic matter in an amt. of not more than 10 mg/l for at least 10 sec. at a pressure of 1kg.f/cm<sup>2</sup> to 300 kg.f/cm<sup>2</sup>.

USE/ADVANTAGE - Conditioning the cut surface of the substrate member, esp. a metal drum, with high purity water prior to deposition of a layer of amorphous silicon by CVD gives electrophotographic photosensitive members having very good electrical characteristics and which give a very much reduced incidence of image faults and image density unevenness. The process allows rapid prodn. of the photosensitive members by a rationalised procedure with a low reject rate and at relatively low cost. The elements give high quality images and esp. give halftone images which are free from unevenness in image density, so that they are esp. useful in full colour copying machines where any unevenness in image density and imperfections in the image cause unevenness in the colour and are thus visually more apparent.

Dwg.1/34

Abstract (Equivalent): EP 501498 B

A method of treating a substrate for an electrophotographic photosensitive member comprising (a) cutting the surface of the substrate to remove the surface in a desired thickness and (b) contacting the cut surface with water at a temp. of 5-90 deg.C, having a resistivity of not less than 11 Mohm.cm at 25 deg.C, contg. fine particles with a particle dia. of not less than 0.2 micron on an amt. of not more than 10,000 particles/ml, contg. microorganisms in a total viable cell count of not more than 100/ml and contg. organic matter in an amt. of not more than 10 mg/l for at least 10 sec. at a pressure of 1kg.f/cm<sup>2</sup> to 300 kg.f/cm<sup>2</sup>.

USE/ADVANTAGE - Conditioning the cut surface of the substrate member, esp. a metal drum, with high purity water prior to deposition of a layer of amorphous silicon by CVD gives electrophotographic photosensitive members having very good electrical characteristics and which give a very much reduced incidence of image faults and image density unevenness. The process allows rapid prodn. of the photosensitive members by a rationalised procedure with a low reject rate and at relatively low cost. The elements give high quality images and esp. give halftone images which are free from unevenness in image density, so that they are esp. useful in full colour copying machines where any unevenness in image density and imperfections in the image cause unevenness in the colour and are thus visually more apparent.

Dwg.1/34

Abstract (Equivalent): US 5480627 A

A method of mfg. an electrophotographic photosensitive member having a substrate provided on it with at least a photoconductive layer, by a process comprising the steps of:

- (a) cutting the surface of the substrate;
- (b) cleaning the cut substrate with water;
- (c) in 30 minutes or less after the water- cleaning step, bringing the water-cleaned substrate into contact with an alcohol medium, the alcohol medium at a temp. from 10 - 50 deg.C and the alcohol medium contact step conducted over a period from 10 seconds to 10 minutes; and

(d) forming the photoconductive layer on the substrate having been contacted with the alcohol medium.

Dwg.1/34

US 5314780 A

Treating a metal substrate for an electrophotographic photosensitive member comprises (a) cutting the surface of the substrate to remove a specific thickness of the substrate, and (b) contacting the cut surface with water having a temp. of 5-90 deg.C, and a resistivity of at least 11 MOhms. cm at 25 deg.C, which contains fine particles with a particle dia. of at least 0.2 microns in an amt. of up to 10,000 particles/ml, microorganisms in a total viable cell count of up to 100/ml and organic matter in an amt. of up to 10 mg/l, for 10 secs. to 30 mins., at a pressure of 1-300 kg.f/cm<sup>2</sup>.

Pref., the substrate is cleaned between steps (a) and (b), by using trichloroethane. Water contact is effected 1 min. to 16 hrs. after completing cutting.

USE/ADVANTAGE - The photosensitive member is used to produce uniform and high grade images. The photosensitive member may be rapidly obtd. at low cost.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2786756号

(45) 発行日 平成10年(1998) 8月13日

(24) 登録日 平成10年(1998) 5月29日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F 1	
G 0 3 G 5/08	3 6 0	G 0 3 G 5/08	3 6 0
	3 0 2		3 0 2
	3 0 3		3 0 3
	3 1 2		3 1 2
	3 1 3		3 1 3

請求項の数 5 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-153720	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成3年(1991) 5月30日	(72) 発明者	大和 博和 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(65) 公開番号	特開平4-352158	(72) 発明者	岡村 竜次 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(43) 公開日	平成4年(1992) 12月7日	(72) 発明者	武井 哲也 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
審査請求日	平成8年(1996) 6月17日	(74) 代理人	弁理士 若林 忠
		審査官	原 健司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 導電性基体の表面を所定の精度で切削する工程、(b) 切削後の基体表面を水で洗浄する工程、(c) 洗浄した基体表面を純水に接触させて基体表面を清浄化する工程、(d) 洗浄化した基体表面に、全層にわたって炭素原子および水素原子を含有すると共に前記炭素原子の含有量が層厚方向に不均一でかつ前記導電性基体側において高く分布してなるシリコン原子と炭素を母体とする非単結晶材料で構成された第1の光導電層をプラズマCVD法により形成する工程、(e) 前記形成した第1の光導電層上にシリコン原子を母体とする第2の光導電層をプラズマCVD法により形成する工程、(f) 前記形成した第2の光導電層上にシリコン原子を母体とし炭素原子および水素原子を含有した表面層をプラズマCVD法により形成する工程、上記各工程を

2

有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【請求項2】 前記第1の光導電層中の炭素原子の含有量が前記導電性基体との界面において0.5～50原子%、前記第2の光導電層との界面又は界面近傍において実質的に0%であり、前記光導電層中の水素原子の含有量が1～40原子%である請求項1記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項3】 前記表面層中の炭素原子の含有量が100×炭素原子/(炭素原子+シリコン原子)で表わされる値で40～90原子%であり、かつハロゲンを含み、該ハロゲン原子の含有量が20原子%以下、かつ水素原子とハロゲン原子の含有量の和が30～70原子%である請求項2記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項4】 前記第1の光導電層中にハロゲンを含有する請求項1記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項5】 前記第1の光導電層中のハロゲンが、前記第2の光導電層との界面、または界面近傍において最大値を有するように分布する請求項4記載の電子写真感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電性基体上にシリコンを母体とする光受容層を形成した電子写真感光体の製造方法に関する。

【0002】本発明は、電子写真複写機、レーザービームプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター、レーザー製版機等、電子写真技術応用分野に広く用いることができる電子写真感光体の製造方法に関する。

【0003】

【従来の技術】従来、電子写真感光体に用いるものとして、非単結晶堆積膜、例えば水素及び（または）ハロゲン（例えば弗素、塩素等）で補償されたアモルファスシリコン等のアモルファス堆積膜が提案され、その幾つかは実用に付されている。こうした堆積膜の形成方法として従来、スバクティング法、熱により原料ガスを分解する方法（熱CVD法）、光により原料ガスを分解する方法（光CVD法）、プラズマにより原料ガスを分解する方法（プラズマCVD法）等、多数の方法が知られている。中でも、プラズマCVD法、すなわち、原料ガスを直流、高周波またはマイクロ波グロー放電等によって分解し、基体上に薄膜状に堆積膜を形成する方法は、電子写真用アモルファスシリコン堆積膜の形成方法に最適であり、現在実用化が非常に進んでいる。こうした例が例えば特開昭54-86341号公報に記載されている。

【0004】このアモルファスシリコン感光体は、無公害であり、高画質、高耐久といった特徴があり、現在実用に付されているアモルファスシリコン感光体も、十分にその特徴を現わしているものである。しかしながら、アモルファスシリコン感光体が今後、ますます普及していくためにはさらにコストダウン、さらに電気特性のアップ、さらに高耐久が望まれている。

【0005】また、近年では地球規模の環境汚染が問題になってきており、環境汚染につながる物はもちろんのこと、製造段階での使用についても早急に改善しなければならなくなっている。アモルファスシリコン感光体自身は無公害であるが、それを製造する段階において感光体の基体部分であるシリンドラーの洗浄から、製造後の梱包までこうした点から再検討をおこなう必要が生じてきている。

【0006】こうした点から従来のアモルファスシリコン感光体を洗浄する方法について見直してみる。アモルファスシリコン感光体を作製する際、膜を作製する前の基体の洗浄については、従来から注意が必要であることが知られている。アモルファスシリコン感光体を堆積す

るための基体としては、帯電、露光、現像、転写、クリーニングといった電子写真プロセスに耐え、また画質を落さないために常に位置精度を高く保つため、金属を使用する場合が多い。そのため、特に加工性、寸法安定性などの優れているアルミニウム合金が広く採用されている。一般にこれら基体の加工時には、切削油等の油系物質を使い旋盤加工される。そのため、加工後の基体には必ず油系物質の残査があり、さらには加工時の切削粉、空気中の粉塵等が付着している。洗浄が不十分でこれらの残査が残っていると、欠陥の無い均一な堆積膜が形成できなかったり、十分な電気特性が得られず、特に長時間使ったとき画像不良を引き起こしてしまうといった問題点が知られている。従って、電子写真感光体を製造する際には、細心の注意を払い基体を十分に洗浄することが必要である。

【0007】こうした中で、例えば特開昭61-171798号公報には電子写真感光体の基体の加工方法に関する技術が記載されている。該公報には、特定の成分による切削油を使用し、基体を切削することにより良好な品質のアモルファスシリコン等の電子写真感光体を得る技術が開示されている。また該公報中には切削後、基体をトリエタン（トリクロルエタン： $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ ）で洗浄することが記載されている。このような方法により洗浄された基体を用いて作製された感光体はある程度特性が得られ、特に大きな問題もなく現在広く使用されているがトリクロルエタンの様な有機溶剤は、人体のみならず地域環境に悪影響を与えることから、その使用を避けなければならないものである。

【0008】この問題を解決すべく、近年では前述の洗浄に替わって水系による基体の洗浄方法がいくつか提案されている。

【0009】例えば、特開昭63-264764号公報には、水ジェットにより基体表面を粗面化する技術が開示されている。

【0010】また、特開平1-130159号公報には、水ジェットにより電子写真用の基体を洗浄する技術が開示されている。該公報には感光体の例として、セレン、有機光導電体と同時にアモルファスシリコンが挙げられており、アモルファスシリコン感光体にも、当技術が応用できることが示唆されている。しかしながら該公報には実際に行なった時の問題点について、特にプラズマCVD法特有の問題点については全く触れられていないのが実情である。

【0011】また一方、アモルファスシリコン感光体の高品質化の検討も層構成の検討をおこなうことにより着実に進歩している。

【0012】例えば、特開昭54-145540号公報には、炭素を化学修飾物質として0.1～3.0原子%含むアモルファスシリコンを電子写真感光体の光導電層として使用すると、暗抵抗が高く、光感度の良好な優れた

電子写真特性を示すことが示されている。

【0013】また、特開昭57-119357号公報には、アモルファスシリコン中に炭素原子を基体側に多く分布させることによってすぐれた特性の電子写真感光体が得られることが開示されている。

【0014】こうした技術により、電子写真感光体の性能は改善されてきているがまだまだ改善の余地が残っているのが現状である。

【0015】こうした状況のなかで高画質、高耐久、無公害といった点から従来持っている問題点を次に列挙する。

【0016】まず第1にボチと呼ばれる黒点状あるいは白点状の画像欠陥の低減は大きく望まれている問題点の1つである。現在では、高画質の要求から従来あまり問題にされなかった微小な大きさのボチの低減までが望まれるようになってきている。このボチの原因についての解析も日々進んでおり、いくつかの知見が得られるようになっている。ボチの原因はほとんどがアモルファスシリコン膜を堆積している時に発生するダスト等が原因である球状突起と呼ばれる異常成長によるものである。さらにそれ以外に耐久を続けていくにしたがって増えてくる耐久ボチというものもあり、これはトナーの飛散や紙粉が分離帯電器へ混入することが原因である。こうしたいくつかの原因から起こる画像欠陥を減らすために感光体を製造する者としては、堆積膜形成装置内のクリーン度のアップはもちろんのこと、堆積膜を形成する方法の改良や製法面からアモルファスシリコン感光体の耐圧のアップ等の対策をおこなっていかねばならない。また、近年の電子写真複写機には、より高画質、高機能が望まれていることから、写真などのハーフトーンを含む原稿を忠実に再現できることも必要不可欠になっている。そのため電子写真感光体には、特にハーフトーンのむらの低減が切望されている。特に近年普及してきたフルカラー複写機においては、このむらは色の微妙なむらとなり、視覚的に明らかに認識されるものとなるため、大きな問題となっている。

【0017】またさらには電子写真感光体には、高画質、高感度を維持し、あらゆる環境下で大幅に耐久性能を伸ばすことが望まれている。アモルファスシリコン感光体の最も得意とするこの耐久特性は、複写機本体の寿命がくるまで交換する必要があることから、感光体を消耗品と見るのではなく、複写機の部品の1部とみなし、感光体の交換といったメンテナンスから開放される可能性が見え始めている。そこで、更なる新製品には複写機本体と同レベルの、もしくはそれ以上の耐久性が要求されるようになってきており、耐久性も更に大幅に伸ばすことが望まれている。こうした要求のなかで従来では高帯電能と画像流れの防止を高いレベルで両立し、あらゆる環境下での耐久性を大幅に伸ばすことが難しく、まだ不十分であった。

【0018】こうした問題点について導電性基体の洗浄等の工程から電子写真感光体を製造する工程まですべてを見直し、トータルの検討が必要になっているのが現状である。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の点に鑑み成されたものであって、上述のごときシリコン原子を母体とする材料で構成された従来の光受容層を有する電子写真感光体における諸問題を解決し、電気特性が非常に優れ、画像欠陥を非常に低減した感光体を安価に歩留まり良く供給することを目的とするものである。

【0020】すなわち、本発明の目的は有機溶媒を製造工程で用いず、従って環境保全にすぐれ、しかも製造した電子写真感光体の外観不良での歩留まりを大幅に上げ、画像欠陥、ハーフトーンむら等の特性に特に優れ、使用環境を選ばない電子写真感光体を低コストで製造する方法を提供することにある。

【0021】本発明の他の目的は、導電性基体上に設けられる層と導電性基体との間や積層される層の各層間における密着性に優れ、均一で品質の高いシリコン原子を母体とする材料で構成された光受容層を有する電子写真感光体を提供することにある。

【0022】本発明のさらに他の目的は、電子写真感光体として適用させた場合、静電像形成のための帯電処理の際の電荷保持能力が充分であり、解像度の高い高品質画像を容易に得ることができる、電子写真法にきわめて有効に適用され得る優れた電子写真特性を示す、通常のシリコン原子を母体とする材料で構成された光受容層を有する電子写真感光体を製造する方法を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の堆積膜形成方法における上述の問題点を克服すべく、生産性とコストダウンの点、また環境保護の立場から鋭意検討をおこなった結果、上記目的を達成できたものである。

【0024】本発明は該知見に基づいて完成せしめたものであり、その骨子とするところは、(a)導電性基体の表面を所定の精度で切削する工程、(b)切削後の基体表面を水で洗浄する工程、(c)洗浄した基体表面を純水に接触させて基体表面を清浄化する工程、(d)清浄化した基体表面に、全層にわたって炭素原子および水素原子を含有すると共に前記炭素原子の含有量が層厚方向に不均一でかつ前記導電性基体側において高く分布してなるシリコン原子と炭素を母体とする非単結晶材料で構成された第1の光導電層をプラズマCVD法により形成する工程、(e)前記形成した第1の光導電層上にシリコン原子を母体とする第2の光導電層をプラズマCVD法より形成する工程、(f)前記形成した第2の光導電層上にシリコン原子を母体とし炭素原子および水素原

子含有した表面層をプラズマCVD法により形成する工程、により電子写真感光体を製造するもので、前記第1の光導電層中の炭素原子の含有量が前記導電性基体との界面において0.5〜50原子%、前記第2の光導電層との界面又は界面近傍において実質的に0%であり、前記光導電層中の水素原子の含有量が1〜40原子%であること、前記表面層中の炭素原子の含有量が40〜90原子%であり、かつハロゲンを含み、該ハロゲン原子の含有量が20原子%以下、かつ水素原子とハロゲン原子の含有量の和が30〜70原子%であること、前記第1の光導電層中にハロゲンを含有すること、前記第1の光導電層中のハロゲンが、前記第2の光導電層との界面、または界面近傍において最大値を有するように分布することを含む。

【0025】以下、アルミニウム合金製シリンダーを導電性基体として用いて、本発明の電子写真感光体の製造方法により電子写真感光体を実際に形成する手順の一例を、図1に示す導電性基体の前処理装置、及び図2(a)、(b)に示すマイクロ波CVD法による堆積膜形成装置を用いて説明する。

【0026】図1において、精密切削用にエアダンパー付旋盤(PNEUMOPRECISION INC. 製)に、ダイヤモンドバイト(商品名:ミラクルバイト、東京ダイヤモンド製)を、シリンダー中心角に対して5°の角のすくい角を得るようにセットする。次に、この旋盤の回転フランジに、基体を真空チャックし、付設したノズルから白燈油噴霧、同じく付設した真空ノズルから切り粉の吸引を併用しつつ、周速1000mm/min、送り速度0.01mm/Rの条件で外形が108mmとなるように鏡面切削を施す。切削が終了した基体は、基体前処理装置により基体表面の処理を行う。図1に示す基体前処理装置は、処理部102と基体搬送機構103よりなっている。処理部102は、基体投入台111、基体洗浄槽121、純水接触槽131、乾燥槽141、基体搬出台151よりなっている。洗浄槽121、純水接触槽131とも液の温度を一定に保つための温度調節装置(図示せず)が付いている。搬送機構103は、搬送レール165と搬送アーム161よりなり、搬送アーム161は、レール165上を移動する移動機構162、導電性基体101を保持するチャッキング機構163及びチャッキング機構163を上下させるためのエアシリンダー164よりなっている。切削後、投入台111上に置かれた導電性基体101は、搬送機構103により洗浄槽121に搬送される。洗浄槽121中の界面活性剤水溶液によりなる洗浄液122中で超音波処理されることにより表面に付着している切削油及び切り粉の洗浄が行なわれる。次に導電性基体101は、搬送機構103により純水接触槽131へ運ばれ、25℃の温度に保たれた抵抗率17.5MΩ・cmの純水をノズル132から50Kg・f/cm<sup>2</sup>の圧力で吹き付けられる。純水接触工程の終わった導電性基

体101は搬送機構103により乾燥槽141へ移動され、ノズル142から高温の高圧空気を吹き付けられ乾燥される。乾燥工程の終了した導電性基体101は、搬送機構103により搬出台151に運ばれる。

【0027】次にこれらの切削加工及び前処理の終了した導電性基体表面に図2(a)、(b)に示すマイクロ波プラズマCVD法による光導電部材堆積膜の形成装置により、アモルファスシリコンを主体とした堆積膜を形成する。図2(a)、(b)において、201は反応容器であり、真空気密化構造を成している。又、202は、マイクロ波電力を反応容器201内に効率よく透過し、かつ真空気密を保持し得るような材料(例えば石英ガラス、アルミナセラミックス等)で形成されたマイクロ波導入誘電体窓である。203はマイクロ波電力の伝送を行う導波管であり、マイクロ波電源から反応容器近傍までの矩形の部分と、反応容器に挿入された円筒形の部分からなっている。導波管203はスタブチューナー(図示せず)、アイソレーター(図示せず)とともにマイクロ波電源(図示せず)に接触されている。誘電体窓202は反応容器内の雰囲気気を保持するために導波管203の円筒形の開口部分で反応容器の内壁に気密封止されている。204は、一端が反応容器201に開口し、他端が排気装置(図示せず)に連通している排気管である。206は導電性基体205により囲まれた放電空間を示す。電源211はバイアス印加用電極212に直流電圧を印加するための直流電源(バイアス電源)であり、電極212に電気的に接続されている。

【0028】こうした堆積膜形成装置を使用した電子写真感光体の製造は以下のようにして行う。まず真空ポンプ(図示せず)により排気管204を介して、反応容器201内を排気し、反応容器201内の圧力を1×10<sup>-7</sup>Torr以下に調整する。ついでヒーター207により、基体205の温度を所定の温度に加熱保持する。その後、原料ガスを不図示のガス導入手段を介して、アモルファスシリコンの原料ガスとしてシランガス、ドーピングガスとしてジボランガス、希釈ガスとしてヘリウムガス等の原料ガスを反応容器201内に導入する。それと同時に併行的にマイクロ波電源(図示せず)により周波数2.45GHzのマイクロ波を発生させ、これを導波管203を通じ、誘電体窓202を介して反応容器201内に導入する。更に放電空間206中のバイアス電極212に電気的に接続された直流電源211によりバイアス電極212に基体205に対して直流電圧を印加する。かくして導電性基体205により囲まれた放電空間206に於て、原料ガスはマイクロ波のエネルギーにより励起されて解離し、更にバイアス電極212と基体205の間の電界により定期的に導電性基体205上にイオン衝撃を受ながら、基体205表面に堆積膜が形成される。この時、導電性基体205が設置された回転軸209をモーター210により回転させ、導電性基体205



を基体母線方向中心軸の回りに回転させることにより、導電性基体 205 全周に渡って均一に堆積膜層を形成する。

【0029】こうした製造装置により例えば表 2 に示されるような条件により、図 5 に示すように本発明の必須用件である第 1 の光導電層 502、第 2 の光導電層 503、および表面層 504 からなる光受容部材を作製することができる。なお、501 は基体である。

【0030】こうした手順に従って、連続して電子写真感光体の作製が効率よくおこなわれるものである。

【0031】本発明において、洗浄工程に使用される洗浄液は、水または水に界面活性剤を添加したものが望ましい。洗浄工程で用いられる界面活性剤は、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、またはそれらの混合したもの等、いずれのものでもよい。またさらにトリポリリン酸ナトリウム等の添加剤を添加しても本発明は有効である。

【0032】本発明の洗浄工程で用いられる水の温度は、高すぎると導電性基体表面に酸化膜が発生してしまい、堆積膜の剥れ等の原因となる。又、低すぎると洗浄効果が小さく、さらに本発明の効果が充分得られない。この為、水の温度としては、10℃以上、90℃以下、好ましくは 20℃以上、75℃以下、最適には 30℃以上、55℃以下が本発明には適している。

【0033】本発明において洗浄工程に超音波を用いることは本発明の効果を十分に出す上で重要である。超音波の周波数は、好ましくは 100Hz 以上、10MHz 以下、更に好ましくは 1KHz 以上、5MHz 以下、最適には 10KHz 以上 100KHz 以下が効果的である。超音波の出力は、好ましくは 10W 以上、100kW 以下、更に好ましくは 100W 以上、10kW 以下が効果的である。

【0034】本発明の純水接触工程に使用される水の水質は、非常に重要であり半導体グレードの純水、特に超純水 S1 グレードの超純水が望ましい。具体的には、水温 25℃の時の抵抗率として、1MΩ-cm 以上、好ましくは 4MΩ-cm 以上、最適には 10MΩ-cm 以上が本発明には適している。微粒子量としては、0.2μm 以上が 1 ミリリットル中に 100000 個以下、好ましくは 10000 個以下、最適には 1000 個以下が本発明には適している。微生物量としては、総生菌数が 1 ミリリットル中に 1000 個以下、好ましくは 100 個以下、最適には 10 個以下が本発明には適している。有機物量 (TOC) は、1 リットル中に 100mg 以下、好ましくは 10mg 以下、最適には 2mg 以下が本発明には適している。

【0035】上記の水質の水を得る方法としては、活性炭法、蒸留法、イオン交換法、フィルター通過法、逆浸透法、紫外線殺菌法等があるが、これらの方法を複数組み合わせる用い、要求される水質まで高めることが望ましい。

【0036】導電性基体表面に純水を接触させるとき

は、水圧を掛けて吹き付けることが望ましい。吹き付ける際の水の圧力は、弱すぎると本発明の効果が小さいものとなり、強すぎると得られた電子写真感光体の画像上、特にハーフトーンの画像上で梨肌状に模様が発生してしまう。この為、水の圧力としては、2Kg・f/cm<sup>2</sup> 以上、300Kg・f/cm<sup>2</sup> 以下、好ましくは 10Kg・f/cm<sup>2</sup> 以上、200Kg・f/cm<sup>2</sup> 以下、最適には 20Kg・f/cm<sup>2</sup> 以上、150Kg・f/cm<sup>2</sup> 以下が本発明には適している。但し、本発明に於ける圧力単位 Kg・f/cm<sup>2</sup> は、重力キログラム毎平方センチメートルを意味し、1Kg・f/cm<sup>2</sup> は 98066.5Pa と等しい。本発明の純水を吹き付ける方法には、ポンプにより高圧化した水をノズルから吹き付ける方法、または、ポンプで汲み上げた水を高圧空気とノズルの手前で混合して、空気の圧力により吹きつける方法等がある。

【0037】本発明の純水の流量としては、発明の効果と、経済性から、導電性基体 1 本当たり 1 リットル/min 以上、200 リットル/min 以下、好ましくは 2 リットル/min 以上、100 リットル/min 以下、最適には 50 リットル/min 以上、50 リットル/min 以下が本発明には適している。

【0038】本発明の純水の温度は、高すぎると導電性基体上に酸化膜が発生してしまい堆積膜の剥れ等の原因となり、さらに本発明の効果が充分に得られない。また、低すぎるとやはり本発明の効果が充分得られない。このため、純水の温度としては、5℃以上、90℃以下、好ましくは 10℃以上、55℃以下、最適には 15℃以上、40℃以下が本発明には適している。

【0039】水接触処理の処理時間は、長すぎると導電性基体上に酸化膜が発生してしまい、短すぎると本発明の効果が小さいため、10 秒以上、30 分以下、好ましくは 20 秒以上、20 分以下、最適には 30 秒以上、10 分以下が本発明には適している。

【0040】本発明において、堆積膜形成時の基体表面の酸化皮膜等の影響を取り除くために、堆積膜形成の直前に基体表面の切削を行なうことは重要なことである。切削から水接触処理までの時間は、長すぎると基体表面に再び酸化膜が発生してしまい、短すぎると工程が安定しないため、1 分以上、16 時間以下、好ましくは 2 分以上、8 時間以下、最適には 3 分以上、4 時間以下が本発明には適している。水接触処理から堆積膜形成装置へ投入までの時間は、長すぎると本発明の効果が小さくなってしまい、短すぎると工程が安定しないため、1 分以上、8 時間以下、好ましくは 2 分以上、4 時間以下、最適には 3 分以上、2 時間以下が本発明には適している。

【0041】本発明で用いられる導電性基体としては、例えば、Al、Cr、Mo、Au、In、Nb、Te、V、Ti、Pt、Pd、Fe 等の金属、およびこれらの合金、例えばステンレス等が挙げられる。また、ポリエチレン、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロース

11

アセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルムまたはシート、ガラス、セラミック等の電気絶縁性導電性基体の少なくとも光受容層を形成する側の表面を導電処理した基体も用いることができるものであるが、機械的強度等から金属が好ましい。

【0042】本発明では、導電性基体を所定の精度で切削した後、表面の形状について加工をおこなっても有効である。例えばレーザー光等の可干渉性光を用いて像記録を行う場合には、可視画像において現われる干渉縞模様による画像不良を解消するために、導電性基体表面に凹凸を設けてもよい。導電性基体表面に設けられる凹凸は、特開昭60-168156号公報、同60-178457号公報、同60-225854号公報等に記載された公知の方法により作製される。又、レーザー光などの可干渉光を用いた場合の干渉縞模様による画像不良を解消する別の方法として、導電性基体表面に複数の球状痕跡窪みによる凹凸形状を設けてもよい。即ち、導電性基体の表面が電子写真用感光体に要求される解像力よりも微少な凹凸を有し、しかも該凹凸は、複数の球状痕跡窪みによるものである。導電性基体表面に設けられる複数の球状痕跡窪みによる凹凸は、特開昭61-231561号公報に記載された公知の方法により作製される。

【0043】本発明における第1の光導電層は、導電性基体側より、構成要素としてシリコン原子と炭素原子、水素原子を含む非結晶性シリコンカーバイド $\text{n-c-SiC}$  (H) から成る光導電層により構成され、所望の光導電特性、特に電荷保持特性、電荷発生特性、電荷輸送特性を有する。前記光導電層に含有される炭素原子は分布を成し、該分布が前記導電性基体の表面に各々平行な面内では実質的に均一であり、層の厚み方向には不均一であって、膜厚方向の各点において前記導電性基体側の含有率が高く、前記表面層側の含有率が低く分布している。炭素原子の含有量としては、前記導電性基体の設けである側の表面又は表面近傍で0.5%以下であれば前述の導電性基体との密着性及び、電荷の注入阻止の機能が悪化し、さらに静電容量の減少による帯電能向上の効果が無くなる。また50%以上では残留電位が発生してしまう。このため、実用的には0.5~50原子%、好ましくは1~40原子%であり、最適には1~30原子%とされるのが好ましい。なお、ここで原子%は原子の個数を基準とした百分率を表わす。また、本発明において光導電層中に水素原子が含有されることが必要であるが、これはシリコン原子の未結合手を補償し、層品質の向上、特に光導電性および電荷保持特性を向上させるために必須不可欠であるからである。特に炭素原子が含有された場合、その膜質を維持するために、より多くの水素原子が必要となるため、炭素含有量にしたがって含有される水素量が調整されることが望ましい。よって、導電性基体の設けである側の表面の水素原子の含有量は望

12

ましくは1~40原子%、より好ましくは5~35原子%、最適には10~30原子%とされるのが好ましい。

【0044】本発明において、第1の光導電層は真空堆積膜形成方法によって、所望の特性が得られるように適宜成膜パラメーターの数値条件が設定されて作製される。具体的には、グロー放電法(低周波CVD法、高周波CVD法またはマイクロ波CVD法等の交流放電CVD法、あるいは直流放電CVD法等)によって、形成することができる。グロー放電法によって $\text{n-c-SiC}:\text{H}$ 光導電層を形成するには、基本的にはシリコン原子(Si)を供給し得るSi供給用の原料ガスと、炭素原子(C)を供給し得るC供給用の原料ガスと、水素原子(H)を供給し得るH供給用の原料ガスとを、内部が減圧にし得る反応容器内に所望の割合のガス状態で導入して、該反応容器内にグロー放電を生起させ、あらかじめ所定の位置に設置されている所定の導電性基体表面上に $\text{n-c-SiC}:\text{H}$ からなる層を形成すればよい。

【0045】本発明において第1の光導電層の層厚は所望の電子写真特性が得られること及び経済的效果等の点から適宜所望にしたがって決定され、一般的には5~50 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは10~40 $\mu\text{m}$ 、最適には20~30 $\mu\text{m}$ とするのが望ましい。

【0046】本発明において第2の光導電層は、構成要素としてシリコン原子と水素原子を含む非結晶シリコン $\text{n-c-Si}:\text{H}$ から成り、所望の光導電特性、特に電荷発生特性、電荷輸送特性を有する。本発明の第2の光導電層は、長波長の光の吸収を高め感度を向上させるために、また、帯電極性と逆極性のキャリアの走行性が第1の光導電層より良いことから、ゴーストを軽減する目的のために設けられる。

【0047】本発明において、第2の光導電層は真空堆積膜形成方法によって、所望特性が得られるように適宜成膜パラメーターの数値条件が設定されて作製される。具体的には、グロー放電法(低周波CVD法、高周波CVD法またはマイクロ波CVD法等の交流放電CVD法、あるいは直流放電CVD法等)によって形成することができる。グロー放電法によって $\text{n-c-Si}:\text{H}$ 光導電層を形成するには、基本的にはシリコン原子(Si)を供給し得るSi供給用の原料ガスと、水素原子(H)を供給し得るH供給用の原料ガスとを、内部を減圧にし得る反応容器内に所望のガス状態で導入して、該反応容器内にグロー放電を生起させ、あらかじめ所定の位置に設置されてある所定の導電性基体表面上に $\text{n-c-Si}:\text{H}$ からなる層を形成すればよい。本発明において、第2の光導電層の層厚は所望の電子写真特性が得られること及び経済的效果等の点から適宜所望にしたがって決定され、光導電層については、好ましくは0.5~15 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは1~10 $\mu\text{m}$ 、最適には1~5 $\mu\text{m}$ とされるのが望ましい。

【0048】本発明の目的を達成し得る特性を有するn

13

c-SiC:Hから成る光導電層を形成するには、導電性基体の温度、反応容器内のガス圧を所望にしたがって、適宜設定する必要がある。

【0049】上記第1及び第2の光導電層を作製するために本発明において使用されるSi供給用ガスとなり得る物質としては、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{H}_8$ 、 $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ 等のガス状態の、またはガス化し得る水素化珪素（シラン類）が挙げられ、更に層作製時の取り扱い易さ、Si供給効率の良さ等の点で $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ が好ましいものとして挙げられる。また、これらのSi供給用の原料ガスを必要に応じて $\text{H}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Ne}$ 等のガスにより希釈して使用してもよい。

【0050】本発明において、炭素原子導入用の原料物質となり得るものとしては、常温常圧でガス状のまたは、少なくとも層形成条件下で容易にガス化し得るものが採用されるのが望ましい。

【0051】炭素原子(C)導入用の原料ガスになり得るものとして有効に使用される出発物質は、CとHとを構成原子とする、例えば炭素数1~5の飽和炭化水素、炭素数2~4のエチレン系炭化水素、炭素数2~3のアセチレン系炭化水素等が挙げられる。具体的には、飽和炭化水素としては、メタン( $\text{CH}_4$ )、エタン( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、プロパン( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、n-ブタン( $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ )、ペンタン( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ )、エチレン系炭化水素としては、エチレン( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、プロピレン( $\text{C}_3\text{H}_6$ )、ブテン-1( $\text{C}_4\text{H}_8$ )、ブテン-2( $\text{C}_4\text{H}_8$ )、イソブチレン( $\text{C}_4\text{H}_8$ )、ペンテン( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ )、アセチレン系炭化水素としては、アセチレン( $\text{C}_2\text{H}_2$ )、メチルアセチレン( $\text{C}_3\text{H}_4$ )、ブチン( $\text{C}_4\text{H}_6$ )等が挙げられる。

【0052】また、SiとCとを構成原子とする原料ガスとしては、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 等のケイ化アルキルを挙げることができる。

【0053】水素原子を第1および第2の光導電層中にケイ素と結合した状態で導入するには、上記の他に $\text{H}_2$ 、あるいは $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{H}_8$ 、 $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ 等の水素化珪素とSiを供給するためのシリコンまたはシリコン化合物とを反応容器中に共存させて放電を生じさせることでも行うことができる。

【0054】第1および第2の光導電層中に含有される水素原子の量を制御するには、例えば導電性基体の温度、水素原子を含有させるために使用される原料物質の反応容器内へ導入する量、放電電力等を制御すればよい。

【0055】さらに本発明においては、第1、第2の光導電層には必要に応じて伝導性を制御する原子(M)を含有させることが好ましい。伝導性を制御する原子は、光導電層中に万遍なく均一に分布した状態で含有されても良いし、あるいは層厚方向には不均一な分布状態で含有している部分があってもよい。

14

【0056】前記の伝導性を制御する原子としては、半導体分野における、いわゆる不純物を挙げることで、p型伝導特性を与える周期律表III族に属する原子（以後「第III族原子」と略記する）またはn型伝導特性を与える周期律表V族に属する原子（以後「第V族原子」と略記する）を用いることができる。

【0057】第III族原子としては、具体的には、硼素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、タリウム(Tl)等があり、特にB、Al、Gaが好適である。第V族原子としては、具体的には、燐(P)、砒素(As)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)等があり、特にP、Asが好適である。

【0058】光導電層に含有される伝導性を制御する原子(M)の含有量としては、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^4$ 原子ppm、より好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^4$ 原子ppm、最適には $1 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^3$ 原子ppmとされるのが望ましい。特に、光導電層において炭素原子(C)の含有量が $1 \times 10^3$ 原子ppm以下の場合には、光導電層に含有される原子(M)の含有量としては好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^3$ 原子ppmとされるのが望ましく、炭素原子(C)の含有量が $1 \times 10^3$ 原子ppmを越える場合は、原子(M)の含有量としては、好ましくは $1 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^4$ 原子ppmとされるのが望ましい。

【0059】なお、ここで原子ppmとは原子の個数を基準にした100万分率を示す。

【0060】光導電層中に、伝導性を制御する原子、たとえば、第III族原子あるいは第V族原子を構造的に導入するには、層形成の際に、第III族原子導入用の原料物質あるいは第V族原子導入用の原料物質をガス状態で反応容器中に、光導電層を形成するための他のガスとともに導入してやればよい。第III族原子導入用の原料物質あるいは第V族原子導入用の原料物質となり得るものとしては、常温常圧でガス状の、または、少なくとも層形成条件下で容易にガス化し得るものが採用されるのが望ましい。そのような第III族原子導入用の原料物質として具体的には、硼素原子導入用としては、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{B}_4\text{H}_{10}$ 、 $\text{B}_5\text{H}_9$ 、 $\text{B}_7\text{H}_{11}$ 、 $\text{B}_8\text{H}_{12}$ 、 $\text{B}_9\text{H}_{14}$ 等の水素化硼素、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{BBr}_3$ 等のハロゲン化硼素等が挙げられる。その他、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{TlCl}_3$ 等も挙げることができる。

【0061】第V族原子導入用の原料物質として本発明において、有効に使用されるのは、燐原子導入用としては、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{P}_2\text{H}_4$ 等の水素化燐、 $\text{PH}_4\text{I}$ 、 $\text{PF}_3$ 、 $\text{PF}_5$ 、 $\text{PCl}_3$ 、 $\text{PCl}_5$ 、 $\text{PBr}_3$ 、 $\text{PBr}_5$ 、 $\text{PI}_3$ 等のハロゲン化燐が挙げられる。その他、 $\text{AsH}_3$ 、 $\text{AsF}_3$ 、 $\text{AsCl}_3$ 、 $\text{AsBr}_3$ 、 $\text{AsF}_5$ 、 $\text{SbH}_3$ 、 $\text{SbF}_3$ 、 $\text{SbF}_5$ 、 $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{Sb}$

15

$\text{Cl}_5$ 、 $\text{BiH}_3$ 、 $\text{BiCl}_3$ 、 $\text{BiBr}_3$ 等も第V族原子導入用の出発物質の有効なものとして挙げることができる。

【0062】また、これらの伝導性を制御する原子導入用の原料物質を必要に応じて $\text{H}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Ne}$ 等のガスにより希釈して使用してもよい。

【0063】さらに本発明の光受容部材の光導電層には、周期律表第Ia族、IIa族、VIb族、VIII族から選ばれる少なくとも1種の元素を含有してもよい。前記元素は前記光導電層中に万遍無く均一に分布されてもよいし、あるいは該光導電層中に万遍無く含有されているが、層厚方向に対し不均一に分布する状態で含有している部分があってもよい。しかしながら、いずれの場合においても導電性基体の表面と平行な面内方向においては、均一な分布で万遍無く含有されていることが、面内方向における特性の均一化を図る点からも必要である。第Ia族原子としては、具体的には、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)を挙げることができ、第IIa族原子としては、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)等を挙げることができる。

【0064】また、第VIb族原子としては具体的には、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)等を挙げることができ、第VIII族原子としては、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)等を挙げることができる。

【0065】導電性基体の温度(Ts)は、層設計にしたがって適宜最適範囲が選択されるが、通常の場合、好ましくは20～500℃、より好ましくは50～480℃、最適には100～450℃とすることが望ましい。

【0066】本発明の光受容部材においては、第2の光導電層と表面層との間に、組成を連続的に変化した層領域を設けてもよい。該層領域を設けることにより各層間での密着性をより向上させることができる。

【0067】さらに本発明の光受容部材においては、光導電層の前記導電性基体側に、少なくともアルミニウム原子、シリコン原子、炭素原子および酸素原子が層厚方向に不均一な分布状態で含有する層領域を有することが望ましい。

【0068】本発明における表面層は、構成要素としてシリコン原子と炭素原子、酸素原子および必要によりハロゲン原子とを含有する非単結晶材料で構成される。表面層には光導電層中に含有されるような伝導性を制御する物質は実質的に含有されない。

【0069】該表面層に含有される炭素原子は該層中に万遍無く均一に分布されても良いし、あるいは層厚方向には万遍無く含有されているが、不均一に分布する状態で含有している部分があってもよい。しかしながら、いずれの場合にも導電性基体の表面と平行な面内方向にお

16

いては、均一な分布で万遍無く含有されることが面内方向における特性の均一化を図る点からも必要である。

【0070】本発明における表面層の全層領域に含有される炭素原子は、高暗抵抗化、高硬度化等の効果を与える。表面層中に含有される炭素原子の含有量は、好適には40～90原子%、より好適には45～85原子%、最適には50～80原子%とされるのが望ましい。

【0071】なお、表面層に限り炭素原子の含有量(原子%)を $100 \times \text{炭素原子} / (\text{炭素原子} + \text{シリコン原子})$ と定義する。

【0072】また、本発明における表面層に含有される酸素原子およびハロゲン原子は $\text{nc-SiC(H,X)}$ 内に存在する未結合手を補償し膜質の向上に効果を奏し、光導電層と表面層の界面にトラップされるキャリアーを減少させるため、画像流れを改善する。さらにハロゲン原子は表面層の親水性を向上させるので、水蒸気の吸着による高湿流れをも減少させる。表面層中のハロゲン原子の含有量は20原子%以下であり、さらに酸素原子とハロゲン原子の含有量の和は好適には30～70原子%、より好適には35～65原子%、最適には40～60原子%とするのが望ましい。

【0073】さらに本発明において表面層に、周期律表第Ia族、IIa族、VIb族、VIII族から選ばれる少なくとも1種の元素を含有してもよい。前記元素は前記光導電層中に万遍無く均一に分布されてもよいし、あるいは該光導電層中に万遍無く含有されているが、層厚方向に対し不均一に分布する状態で含有している部分があってもよい。しかしながら、いずれの場合においても導電性基体の表面と平行な面内方向においては、均一な分布で万遍無く含有されていることが、面内方向における特性の均一化を図る点からも必要である。

【0074】第Ia族原子としては、具体的には、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)を挙げることができ、第IIa族原子としては、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)等を挙げることができる。

【0075】また、第VIb族原子としては具体的には、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)等を挙げることができ、第VIII族原子としては、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)等を挙げることができる。

【0076】本発明において、表面層の層厚は所望の電子写真特性が得られること、及び経済的効果等の点から好ましくは0.01～30 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.05～20 $\mu\text{m}$ 、最適には0.1～10 $\mu\text{m}$ とされるのが望ましい。

【0077】本発明において $\text{nc-SiC(H,X)}$ で構成される表面層を形成するには、前述の光導電層を形成する方法と同様の真空堆積法が採用される。

【0078】本発明の目的を達成し得る特性を有する表面層を形成する場合には、導電性基体の温度、ガス圧が前記表面層の特性を左右する重要な要因である。導電性基体温度は適宜最適範囲が選択されるが、好ましくは20～500℃、より好ましくは50～480℃、最適には100～450℃とするのが望ましい。

【0079】反応容器内のガス圧も適宜最適範囲が選択されるが、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 10$  Torr、より好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 3$  Torr、最適には $1 \times 10^{-4} \sim 1$  Torrとするのが望ましい。

【0080】本発明においては、表面層を形成するための導電性基体温度、ガス圧の望ましい数値範囲として前記した範囲が挙げられるが、これらの層作製ファクターは通常は独立的に別々に決められるものではなく、所望の特性を有する表面層を形成すべく相互的且つ有機的関連性に基づいて各層作製ファクターの最適値を決めるのが望ましい。

【0081】本発明において、プラズマを発生させるエネルギーは、DC、高周波、マイクロ波等いずれでも可能であるが、特に、プラズマの発生エネルギーにマイクロ波を用いた場合、吸着した水分にマイクロ波が吸収され、界面の変化がより顕著なものとなるため、本発明の効果がより顕著なものとなる。

【0082】本発明において、プラズマ発生のためにマイクロ波を用いる場合、マイクロ波電力は、放電を発生させることができればいずれでも良いが、100W以上、10kW以下、好ましくは500W以上、4kW以下が本発明を実施するに当たり適当である。

【0083】本発明は、いずれの電子写真感光体製造方法にも適用が可能であるが、特に放電空間を囲むように基体を設け、少なくとも基体の一端側から導波管によりマイクロ波を導入する構成により堆積膜を形成する場合大きな効果がある。

【0084】以下、本発明の効果を、実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

#### 【0085】

##### 【実施例】

##### 〈実施例1および比較例1〉

##### 実施例1

純度99.5%のアルミニウムよりなる直径108mm、長さ358mm、肉厚5mmの円筒状基体を、前述の本発明による電子写真感光体の製造方法の手順の一例と同様の手順で表面の切削を行い、切削工程終了15分後に図1に示す表面処理装置により、表1に示す条件により基体表面の前処理を行なった。但し、本実施例では界面活性剤としてはポリエチレングリコールニルフェニルエテルを1wt%水溶液として用いた。このように前処理を行なったアルミシリンダー上に、さきに詳述した手順にしたがって、図4に示す電子写真感光体の製造装置を用

い、高周波グロー放電法により表2に示す作製条件で電子写真感光体を作製した。本実施例では、光導電層中の炭素含有量の変化パターンを図7のように変化させるために、光導電層の形成時に導入する $\text{CH}_4$ の流量をリニアに変化させた。この時の光導電層の基体との界面での炭素含有量は、約30原子%となるようにした。なお、炭素含有量はラザフォード後方散乱法による元素分析により標準サンプルの検量線を作製し、標準サンプルと作製したサンプルをオージェ分光法によるシグナル強度を比較し絶対量を求めた。

【0086】作製した電子写真感光体をまず目視により表面性を評価し、その後キャノン製複写機NP7550を実験用に改造した電子写真装置に設置し、帯電能、感度、残留電位等、電子写真特性について以下の評価を行なった。① 表面の曇り作製した電子写真感光体を、目視により表面の曇りの程度の検査を行なった。

【0087】◎は曇り無し

○は一部曇りあり

△は部分的に、数カ所曇りがあり

×は全面に曇りがある。

② 帯電能・感度・残留電位

帯電能…電子写真感光体を実験装置に設置し、帯電器に+6kVの高電圧を印加しコロナ帯電を行ない、表面電位計により電子写真感光体の暗部表面電位を測定する。

【0088】帯電能むら…上記の測定を1つの電子写真感光体の上、中、下についてそれぞれ3箇所ずつ計9箇所について測定しその中の1番大きい電位から1番小さい電位を引いた値を示す。

【0089】感度…電子写真感光体を、一定の暗部表面電位に帯電させる。そして直ちに光像を照射する。光像はキセノンランプ光源を用い、フィルターを用いて550nm以下の波長域の光を除いた光を照射する。この時表面電位計により電子写真感光体の明部表面電位を測定する。明部表面電位が所定の電位になるよう露光量を調整し、この時の露光量をもって感度とする。

【0090】感度むら…上記の測定を1つの電子写真感光体の上、中、下についてそれぞれ3箇所ずつ計9箇所について測定しその中の1番大きい電位から1番小さい電位を引いた値を示す。

40 【0091】残留電位…電子写真感光体を、一定の暗部表面電位に帯電させる。そして直ちに一定光量の比較的強い光を照射する。光像はキセノンランプ光源を用い、フィルターを用いて550nm以下の波長域の光を除いた光を照射した。この時、表面電位計により電子写真感光体の明部表面電位を測定する。

③ 白ボチ・ハーフトーンむら

…電子写真感光体を、キャノン製複写機NP7550を実験用に改造した複写機にいれ、通常の電子写真プロセスにより転写し紙面上に画像を形成し、下記の手順により画像の評価を行なった。

【0092】白ボチ…キャノン製全面黒チャート（部品番号：FY9-9073）を原稿台に置きコピーしたときに得られたコピー画像の同一面積内にある直径0.2mm以下の白ボチについて、その数を数えた。

【0093】ハーフトーンむら

…キャノン製中間調チャート（部品番号：FY9-9042）を原稿台に置きコピーしたときに得られたコピー画像上で直径0.05mmの円形の領域を1単位として100点の画像濃度を測定し、その画像濃度のばらつきを評価した。

【0094】それぞれについて、

◎は「特に良好」

○は「良好」

△は「実用上問題無し」

xは「実用上問題有り」

これらの結果を表3に示す。

#### 比較例1

実施例1と同様の導電性基体を同様の手順で切削を行い、切削が終了した導電性基体は、図3に示す従来の導電性基体の洗浄装置により表4の条件で基体表面の処理を行なった。図3に示す導電性基体の洗浄装置は、処理槽302と基体搬送機構303よりなっている。処理槽302は、基体投入台311、基体洗浄槽321、基体搬出台351よりなっている。洗浄槽321は液の温度を一定に保つための温度調節装置（図示せず）が付いている。搬送機構303は、搬送レール365と搬送アーム361よりなり、搬送アーム361は、レール365上を移動する移動機構362、基体301を保持するチャッキング機構363、及びこのチャッキング機構363を上下させるためのエアシリンダー364よりなっている。

【0095】切削後、投入台上311に置かれた基体301は、搬送機構303により洗浄槽321に搬送される。洗浄槽321中のトリクロルエタン（商品名：エターナVG 旭化成工業社製）322により表面に付着している切削油及び切り粉を除去するための洗浄が行なわれる。

【0096】洗浄後、基体301は、搬送機構303により搬出台351に運ばれる。このようにして従来の基体の前処理を行なった基体に実施例1と同様にして、表5に示す条件で図6に示すように基体601、電荷輸送層602、電荷発生層603、表面層604の3層構成の、いわゆる機能分離型電子写真感光体を作製した。得られた電子写真感光体の評価は実施例1と同様に行ない、実施例1の結果と合せて表3に示す。

【0097】表3より明らかなように本発明の方法によれば、感度が向上し、なおかつ残留電位が低く抑えられている。そして特に感光体の表面の曇り、および帯電能むら、感度むら、ハーフトーンむらに関してすぐれた特性を示していることがわかる。

〈実施例2および比較例2〉

#### 実施例2

図1に示す基体表面処理装置により実施例1と同様の基体の前処理を行なった基体上に、図2(a)、(b)に示す電子写真感光体の製造装置を用い、マイクロ波グロー放電法により、表6に示す条件で電子写真感光体を作製した。作製した電子写真感光体は実施例1と同様の評価を行った。その結果実施例1とまったく同様の結果が得られた。

#### 比較例2

図3に示す基体表面処理装置により比較例1と同様の前処理を行なった導電性基体上に、図2(a)、(b)に示す電子写真感光体の製造装置を用い、マイクロ波グロー放電法により表7に示す条件で基体、第1の光導電層、第2の光導電層、表面層の3層構成の、いわゆる機能分離型電子写真感光体を作製した。得られた電子写真感光体の評価は実施例2と同様に行なった。その結果、比較例2とまったく同様の結果が得られた。

〈実施例3および比較例3〉

#### 実施例3

図1に示す基体表面処理装置により実施例1と同様の前処理を行なった基体上に、図4に示す電子写真感光体の製造装置を用い、さきに詳述した手順にしたがって、高周波グロー放電法により表8に示す作製条件で電子写真感光体を作製した。本実施例では、光導電層中の炭素含有量の変化パターンを図8、図9に示すように変化させるために、光導電層の形成時に導入するC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の流量を変化させ、2種類の感光体を作製した。いずれのパターンにおいても光導電層の基体側表面での炭素含有量は、約30原子%となるようにした。なお、炭素含有量はラザフォード後方散乱法による元素分析により標準サンプルの検量線を作製し、標準サンプルと作製したサンプルをオージェ分光法によるシグナル強度で比較し絶対量を求めた。

【0098】作製した電子写真感光体の表面の曇り、及びキャノン製複写機NP-7550を実験用に改造した電子写真装置に設置し、帯電能、感度、残留電位等について実施例1と同様の方法で評価した。その結果を表9に示す。

#### 比較例3

比較例1と同様に前処理を行なった基体上に、実施例3と同様にして、図10、図11に示す炭素含有量パターンで電子写真感光体を作製し、実施例3と同様の評価を行なった。そしてその結果を表9に、実施例3の評価結果と合わせて示す。

【0099】本発明によるところの光導電層の炭素量変化パターンでは比較例3の結果に比べて特に表面の曇り、帯電能むら、感度むら、ハーフトーンむらについて特に良好な結果が得られていることがわかる。

#### 実施例4および比較例4



**実施例4**

図1に示す基体表面処理装置により、実施例1と同様の前処理を行った基体上に図2(a)、(b)に示す電子写真感光体の製造装置を用い、マイクロ波グロー放電法を用いる以外は実施例3と同様にして、表10に示す作製条件で電子写真感光体を作製した。本実施例では、光導電層中の炭素含有量の変化パターンを図8、図9のように変化させるために、光導電層の形成時に導入するCH<sub>4</sub>の流量を変化させた。いずれのパターンにおいても光導電層の基体側表面での炭素含有量は、約30原子%となるようにした。なお、炭素含有量はラザフォード後方散乱法による元素分析により標準サンプルの検量線を作製し、標準サンプルと作製したサンプルをオージェ分光法によるシグナル強度で比較し絶対量を求めた。作製した電子写真感光体は実施例3とまったく同様の結果が得られた。

**比較例4**

図3に示す基体表面処理装置により、比較例1と同様に前処理を行なった基体上に、実施例4と同様にして、図10、図11に示す炭素含有量パターンで電子写真感光体を作製した。得られた電子写真感光体を実施例4と同様の評価を行なったところ、比較例3とまったく同様の結果が得られた。

＜実施例5＞図1に示す基体表面処理装置により、実施例1と同様の前処理を行なった基体上に、図4に示す電子写真感光体の製造装置を用い、さきに詳述した手順にしたがって、高周波グロー放電法により表2に示す作製条件で電子写真感光体を作製した。本実施例では、光導電層中の炭素含有量の変化パターンは図7を用い、基体側表面の炭素含有量を光導電層の形成時に導入するCH<sub>4</sub>の流量を変えることにより変化させた。そして光導電層の基体側表面での炭素含有量は、上述と同様にオージェ分光法で同定した。

【0100】作製した電子写真感光体の表面の曇りおよび球状突起の発生数、更にキヤノン製複写機NP-7550を実験用に改造した電子写真装置に設置し、帯電能、感度、残留電位、白ボチ、ハーフトーンむら等の電子写真特性および画像性の評価を行なった。各項目は、以下の方法で評価した。

**① 表面の曇り**

実施例1と同様にして評価した。

**② 球状突起の数**

作製した電子写真感光体の表面全域を光学顕微鏡で観察し、100cm<sup>2</sup>の面積内での直径20μm以上の球状突起の個数を調べた。各電子写真感光体について結果を出し、最も球状突起の数の多かったものを100%として相対比較をした。その結果を以下のように分類した。

【0101】◎は60%未満

○は80～60%

△は100～80%

**③ 帯電能・感度・感度むら・残留電位**

実施例1と同様にして評価した。

**④ 白ボチ・ハーフトーンむら**

白ボチ・ハーフトーンむら…実施例1と同様にして評価した。

【0102】このようにして得られた結果をまとめて表11に示す。この結果から、光導電層の基体側表面の炭素量としては、0.5～50原子%で特性の向上が見られ、さらに1～30原子%できわめて良好な結果が得られている。

＜実施例6＞図1に示す基体表面処理装置により実施例1と同様の前処理を行なった基体上に図2(a)、

(b)に示す電子写真感光体の製造装置を用い、さきに詳述した手順にしたがって、マイクロ波グロー放電法により、表6に示す作製条件で電子写真感光体を作製した。本実施例では、光導電層中の炭素含有量の変化パターンは図7を用い、基体側表面の炭素含有量を光導電層の形成時に導入するCH<sub>4</sub>の流量を各感光体ごとに異なることにより変化させた。

【0103】そして、実施例5と同様にして評価した結果、表11とまったく同じ結果が得られた。

＜実施例7＞実施例1と同様の前処理を行った基体上に、図4に示す電子写真感光体の製造装置を用い、さきに詳述した手順にしたがって、高周波グロー放電法により表12に示す作製条件で電子写真感光体を作製した。本実施例では、光導電層中の炭素含有量を図12に示すように変化させるために、光導電層の形成時に導入するSiF<sub>4</sub>の流量を変化させた。

(I) 作製した電子写真感光体をキヤノン製複写機NP-7550を実験用に改造した電子写真装置に設置し、加速耐久試験を行なう前の白ボチ、ハーフトーンむら、ゴースト等の電子写真特性について評価を行なった。各項目は、実施例1および実施例5と同様の方法で評価した。また、ゴーストの評価は、以下のようになつた。

【0104】ゴースト…キヤノン製ゴーストテストチャート(部品番号: FY9-9040)に反射濃度1.

1、φ5mmの黒丸を貼付けたものを原稿台の画像先端部に置き、その上に、キヤノン製中間調チャートを重ねておいた際のコピー画像において中間調コピー上に認められるゴーストチャートのφ5mmの反射濃度と中間調部分の反射濃度との差を測定した。それぞれについて、

◎は「特に良好」

○は「良好」

△は「実用上問題なし」

×は「実用上問題有り」

を表している。

【0105】この結果を表13にまとめて示す。

(II) 次に、作製した電子写真感光体をキヤノン製複写機NP-7550を実験用に改造した電子写真装置に設置し300万枚相当の加速耐久試験を行なった。そし

10

20

30

40

50

## 23

て、白ボチ、ハーフトーンむら、ゴースト等の電子写真特性の評価を(1)と同様に行なった。その結果を表14にまとめて示す。

【0106】表13および表14の結果から、光導電層中の弗素含有量が95原子ppm以下の範囲に設定することで画像特性および耐久性に関しても非常にすぐれた電子写真感光体を作製することが可能であることが示された。

＜実施例8＞図1に示す基体表面処理装置により、実施例1と同様の前処理を行なった基体上に、図2(a)、(b)に示す電子写真感光体の製造装置を用い、マイクロ波グロー放電法により実施例7と同様に表15に示す作製条件で電子写真感光体を作製した。そして作製した電子写真感光体を実施例7と同じ手順で評価した。その結果は表13および表14と全く同様であった。

＜実施例9＞図1に示す基体表面処理装置により、実施例1と同様の前処理を行なった基体上に、図4に示す電子写真感光体の製造装置を用い、高周波グロー放電法により表16の作製条件で電子写真感光体を作製した。本実験では表面層に含有される炭素量を変化させるように、表面層形成時に導入するCH<sub>4</sub>流量を変化させた。

【0107】作製した電子写真感光体をキヤノン製複写機NP-8580を実験用に改造した電子写真装置に設置して、帯電能、帯電能むら、残留電位、耐久前の画像評価、300万枚相当の加速耐久試験後の画像評価を以下に示す方法で行なった。

【0108】帯電能…実施例1と同様に行なった。

【0109】残留電位…実施例1と同様に行なった。

【0110】耐久後の画像評価…白ボチ、擦傷それぞれについて5段階の限度見本を作製し、評価結果の合計を次の4段階に分類した。

【0111】◎は「特に良好」

○は「良好」

△は「実用上問題なし」

×は「実用上問題有り」

以下の結果を表17に示す。表より明かなように、炭素含有量が40～90原子%で帯電能、耐久性に著しい改善が見られる。

＜実施例10＞図1に示す基体表面処理装置により、実施例1と同様の前処理を行なった基体上に、図2

(a)、(b)に示す電子写真感光体の製造装置を用い、マイクロ波グロー放電法により実施例9と同様に、表18に示す作製条件で電子写真感光体を作製した。本実験では表面層に含有される炭素量を変化させるように、表面層形成時に導入するCH<sub>4</sub>流量を変化させた。

【0112】作製した電子写真感光体は実施例9と同じ手順で評価した。その結果、表17と全く同様の結果が得られた。

＜実施例11＞図1に示す基体表面処理装置により、実施例1と同様の前処理を行なった基体上に、図4に示す

## 24

電子写真感光体の製造装置を用い、高周波グロー放電法により表19の作製条件で電子写真感光体を作製した。本実験では表面層に含有される水素原子量および弗素原子量を変化させるように、表面層形成時に導入するH<sub>2</sub>および/またはSiF<sub>4</sub>の流量を変化させた。

【0113】作製した電子写真感光体をキヤノン製複写機NP-8580を実験用に改造した電子写真装置に設置して、残留電位・感度・画像流れの3項目について評価を行った。

【0114】残留電位…実施例1と同様に行なった。

【0115】感度…実施例1と同様に行なった。

【0116】感度むら…実施例1と同様に行なった。

【0117】画像流れ…白地に全面文字よりなるキヤノン製テストチャート(部品番号:FY9-9058)を原稿白に置き通常の露光量の2倍の露光量で照射しコピーをとる。得られたコピー画像を観察し、画像上の細線が途切れずにつながっているか評価した。但しこの時画像上でむらがある時は、全画像領域で評価し一番悪い部分の結果を示した。

【0118】◎…良好

○…一部途切れあり。

【0119】△…途切れは多いが文字として認識でき、実用上問題ない。

【0120】得られた結果を表20に示す。表20より明かなように、表面層中の、水素含有量と弗素含有量の和を30～70原子%とし、かつ弗素の含有量を20原子%以下の範囲とすることによって、残留電位、感度のいずれも良好な結果が得られ、さらに強露光での画像流れが大幅に抑制できることがわかった。

＜実施例12＞図1に示す基体表面処理装置により、実施例1と同様に前処理を行なった基体上に、図2

(a)、(b)に示す電子写真感光体の製造装置を用い、マイクロ波グロー放電法により実施例10と同様に、表21に示す作製条件で電子写真感光体を作製した。なお、He流量は、H<sub>2</sub>流量とあわせて2000scmと、一定になるように変化させ、内圧を一定に保った。作製した電子写真感光体は実施例10と同じ手順で評価した。その結果、表20と全く同様の結果が得られた。

＜実施例13＞図1に示す基体表面処理装置により、表22に示す条件により、実施例1と同様の前処理を行なった基体上に、図2(a)、(b)に示す電子写真感光体の製造装置を用い、マイクロ波グロー放電法により表23に示す条件で電子写真感光体を作製した。本実施例では光導電層中の弗素の含有量を図12～15に示す分布形になるようにSiF<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>の値が10～50ppmの範囲内で流量をなめらかに変化させ、4種類の電子写真感光体を作製した。また、弗素を含有しないこと以外は同条件で電子写真感光体も作製した。以上の5種類の電子写真感光体について以下の評価を行なった。



25

【0121】表面の曇り、帯電能、感度、残留電位、白ボチ、ハーフトーンむら、ゴースト…実施例1と同様の評価

温度特性…作製した電子写真感光体をキヤノン社製複写機NP7550を実験用に改造した複写機に入れ、電子写真感光体の表面温度を30-45℃まで変化し、帯電器に+6kVの高電圧を印加し、コロナ帯電を行ない、表面電位計により暗部の表面電位を測定する。感光体の表面温度に対する暗部の表面温度の変化を直線で近似し、その傾きを「温度特性」とし、[V/deg]の単位であら

\* 【0122】◎…非常に優れている、

【0123】○…優れている、

【0124】△…実用上問題ない、

【0125】×…実用的ではない、

【0126】以上の結果を表24に示す。表より、光薄電層中に弗素を含有し、しかも膜厚方向に分布させた場合において、ゴースト、温度特性まで含め、すべての電子写真特性が改善されていることがわかる、

【0127】

【表1】

\*  
表1

処理条件	洗浄工程	純水接触工程	乾燥工程
処理剤	水 界面活性剤 (ポリエチレングリ コールノニルフェ ニルエーテル)	純水 (抵抗率:17.5MΩ-cm)	空気
温度	45℃	25℃	80℃
圧力	—	50kg-f/cm <sup>2</sup>	5kg-f/cm <sup>2</sup>
処理時間	3分	20秒	1分
その他	超音波処理 (28kHz 400W)		

【0128】

※ ※【表2】  
表2

層の名称	使用ガスおよび流量 (sccm)	RFパワー (W)	内圧 (Torr)	基板温度 (℃)	膜厚 (μm)
第1の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 500 CH <sub>4</sub> ( )→ 0 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> 15→0.2ppm	500	0.5	250	18
第2の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 500 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> 0.2ppm	500	0.5	250	0.5
表面層	SiH <sub>4</sub> 30 CH <sub>4</sub> 500 SiF <sub>4</sub> 10 H <sub>2</sub> 100	300	0.4	250	0.5

【0129】

★ ★【表3】

表3

	表面曇り	帯電能	帯電能 むら	感度	感度 むら	残留 電位	白ボチ	ハーフトーン むら
実施例 1	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	△	○	△	○	△	○	○	△

【0130】

【表4】

表4

	洗浄工程	乾燥工程
処理剤	トリエタン	空気
温度	50℃	80℃
圧力	—	5 kg・f/cm <sup>2</sup>
処理時間	3分	1分
その他	超音波処理 (28 kHz 400W)	

\*【0131】

【表5】

20

\*  
表5

層の名称	使用ガスおよび流量 (sccm)	RFパワー (W)	内 圧 (Torr)	基体温度 (℃)	膜 厚 (μm)
電荷輸送層	SiH <sub>4</sub> 500	500	0.6	250	17
	CH <sub>4</sub> 100				
	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> 10ppm				
電荷発生層	SiH <sub>4</sub> 500	500	0.5	250	3
	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> 0.3ppm				
表面層	SiH <sub>4</sub> 30	300	0.6	250	0.5
	CH <sub>4</sub> 500				
	SiF <sub>4</sub> 10				
	H <sub>2</sub> 100				

【0132】

※40※【表6】

表6

層の名称	使用ガスおよび流量 (sccm)	$\mu$ Wパワー (W)	内 圧 (mTorr)	基体温度 ( $^{\circ}$ C)	膜 厚 ( $\mu$ m)
第1の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 500 CH <sub>4</sub> ( ) → 0 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> 20→1.2ppm He 500	1000	4	250	18
第2の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 300 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> 1.2ppm He 2000	1000	8	250	4
表面層	SiH <sub>4</sub> 30 CH <sub>4</sub> 500 SiF <sub>4</sub> 10 H <sub>2</sub> 500 He 2000	1000	10	250	0.5

【0133】

\* 20 \* 【表7】

表7

層の名称	使用ガスおよび流量 (sccm)	$\mu$ Wパワー (W)	内 圧 (mTorr)	基体温度 ( $^{\circ}$ C)	膜 厚 ( $\mu$ m)
電荷輸送層	SiH <sub>4</sub> 500 CH <sub>4</sub> 100 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> 10 ppm He 500	1000	5	250	17
電荷発生層	SiH <sub>4</sub> 500 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> 0.2ppm He 500	1000	4	250	3
表面層	SiH <sub>4</sub> 30 CH <sub>4</sub> 500 SiF <sub>4</sub> 10 H <sub>2</sub> 1000 He 1000	1000	10	250	0.5

【0134】

※ ※ 【表8】

表8

層の名称	使用ガスおよび流量 (sccm)	RFパワー (W)	内 圧 (Torr)	基体温度 (℃)	膜 厚 (μm)
第1の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 500 CH <sub>4</sub> ( )→ 0 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> 10→ 0 ppm	500	0.6	250	18
第2の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 500	500	0.5	250	5
表面層	SiH <sub>4</sub> 30 CH <sub>4</sub> 500 SiF <sub>4</sub> 10 H <sub>2</sub> 100	300	0.6	250	0.5

【0135】

\* \* 【表9】

表9

	炭素分布	表面 盛り	帯電能	帯電能 むら	感度	感度 むら	残留 電位	白ボチ	ハーフトーン むら
実施例 3	第8図	○	○	○	○	○	○	○	○
	第9図	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 3	第10図	△	○	△	△	△	△	○	△
	第11図	△	○	△	△	△	△	○	△

【0136】

※ ※ 【表10】

表10

層の名称	使用ガスおよび流量 (sccm)	μWパワー (W)	内 圧 (mTorr)	基体温度 (℃)	膜 厚 (μm)
第1の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 500 CH <sub>4</sub> ( )→ 0 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> 20→0.2ppm He 500	1000	4	250	16
第2の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 300 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> 0.15ppm He 1500	1000	7	250	5
表面層	SiH <sub>4</sub> 30 CH <sub>4</sub> 500 SiF <sub>4</sub> 10 He 1000	1000	8	250	0.5

【0137】

★ ★ 【表11】

表11

炭素量	表面 曇り	球状 突起	帯電能	感度	感度 むら	残留 電位	白ボテ	ハーフ トーン むら	総合
70原子%	○	○	○	○	△	△	○	○	△
60	○	○	○	○	○	△	○	○	△
50	○	○	○	○	○	○	○	○	○
40	○	○	○	○	○	○	○	○	○
30	○	○	○	○	○	○	○	○	○
20	○	○	○	○	○	○	○	○	○
10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
5	○	○	○	○	○	○	○	○	○
1	○	○	○	○	○	○	○	○	○
0.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○
0.3	△	△	○	○	△	○	△	△	△

【0138】

\* \* 【表12】  
表12

層の名称	使用ガスおよび流量 (sccm)	RFパワー (W)	内 圧 (Torr)	基体温度 (℃)	膜 厚 (μm)
第1の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 500 CH <sub>4</sub> ( ) → 0 SiF <sub>4</sub> 変化 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> 15→0.2ppm	500	0.5	250	20
第2の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 500 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> 0.2ppm	500	0.5	250	5
表面層	SiH <sub>4</sub> 30 CH <sub>4</sub> 500 SiF <sub>4</sub> 10 H <sub>2</sub> 100	300	0.5	250	0.5

【0139】

※ ※ 【表13】

表13

(耐久前特性)

弗素量	白ボチ	ハーフトーンムラ	ゴースト	総合
0.1 原子ppm	○	○	○	○
0.5	○	○	○	○
1	○	○	○	○
5	○	○	○	○
10	○	○	○	○
20	○	○	○	○
40	○	○	○	○
80	○	○	○	○
95	○	○	○	○
100	○	○	○	○
200	○	○	○	○
500	○	△	△	○

【0140】

\* \* 【表14】

表14

(耐久後特性)

弗素量	白ボチ	ハーフトーンムラ	ゴースト	総合
0.1 原子ppm	○	○	○	△
0.5	○	○	○	○
1	○	○	○	○
5	○	○	○	○
10	○	○	○	○
20	○	○	○	○
40	○	○	○	○
80	○	○	○	○
95	○	○	○	○
100	○	○	○	○
200	○	△	△	△
500	○	△	△	△

【0141】

※50※【表15】

表15

層の名称	使用ガスおよび流量 (sccm)	μWパワー (W)	内 圧 (mTorr)	基体温度 (℃)	膜 厚 (μm)
第1の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 500 CH <sub>4</sub> ( ) → 0 SiF <sub>4</sub> 窒化 He 500	1000	4	250	20
第2の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 300 He 1500	1000	7	250	3
表面層	SiH <sub>4</sub> 30 CH <sub>4</sub> 500 SiF <sub>4</sub> 10 He 1000	1000	8	250	0.5

【0142】

\* \* 【表16】

表16

層の名称	使用ガスおよび流量 (sccm)	RFパワー (W)	内 圧 (Torr)	基体温度 (℃)	膜 厚 (μm)
第1の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 500 CH <sub>4</sub> ( ) → 0	500	0.6	250	20
第2の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 500	500	0.5	250	5
表面層	SiH <sub>4</sub> 30 CH <sub>4</sub> 100 → 500 SiF <sub>4</sub> 10 He 100	300	0.6	250	0.5

【0143】

※ ※ 【表17】

表17

炭素量	帯電前	帯電経むら	残留電位	耐久前の画像	耐久後の画像	総合
20原子%	△	○	○	△	×	×
30	△	○	○	○	△	△
40	○	○	○	○	○	○
50	○	○	○	○	○	○
60	○	○	○	○	○	○
70	○	○	○	○	○	○
80	○		○	○	○	○
90	○	○	○			○
95	○	○	△			△

【0144】

\* \* 【表18】  
18

層の名称	使用ガスおよび流量 (sccm)	μWパワー (W)	内 圧 (mTorr)	基体温度 (°C)	膜 厚 (μm)
第1の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 500	1000	4	250	20
	CH <sub>4</sub> 30 → 0				
	He 500				
第2の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 300	1000	7	260	3
	He 1500				
表面層	SiH <sub>4</sub> 30	1000	8	250	0.5
	CH <sub>4</sub> 60 → 500				
	SiF <sub>4</sub> 10				
	H <sub>2</sub> 100				
	He 1000				

【0145】

※ ※ 【表19】  
表19

層の名称	使用ガスおよび流量 (sccm)	RFパワー (W)	内 圧 (Torr)	基体温度 (°C)	膜 厚 (μm)
第1の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 500	500	0.6	250	17
	CH <sub>4</sub> 50 → 0				
	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> 40 → 0.1ppm				
第2の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 500	600	0.6	250	6
	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> 0.1ppm				
表面層	SiH <sub>4</sub> 30	300	0.6	250	0.6
	CH <sub>4</sub> 600				
	SiF <sub>4</sub> 変化				
	H <sub>2</sub> 変化				

【0146】

★ ★ 【表20】  
表20

水素含有量 (原子%)	11			21			30				48				61			70		76
弗素含有量 (原子%)	0	18	24	0	15	23	0	9	18	23	0	11	19	23	0	8	12	0	4	0
水素含有量+ 弗素含有量 (原子%)	11	28	35	21	36	44	30	39	46	53	48	59	67	71	61	69	73	70	74	76
感度	△	△	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	△	○	△	△
感度むら	○	△	○	△	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	△	○	△	△
残留電位	△	△	△	△	○	△	○	○	○	△	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○
潤滑流れ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
総合評価	△	△	△	△	○	△	○	○	○	△	○	○	○	△	○	○	△	○	△	△

【0147】

☆ ☆ 【表21】



表21

層の名称	使用ガスおよび流量 (sccm)	$\mu$ Wパワー (W)	内 圧 (mTorr)	基体温度 (°C)	膜 厚 ( $\mu$ m)
第1の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 500	1000	4	250	20
	CH <sub>4</sub> ( ) → 0				
	He 500				
第2の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 300	1000	7	250	3
	He 1500				
表面層	SiH <sub>4</sub> 30	1000	11	250	0.5
	CH <sub>4</sub> 500				
	SiF <sub>4</sub> 変化				
	H <sub>2</sub> 変化				
	He 変化				

【0148】

\* \* 【表22】  
表22

処理条件	洗浄工程	水接触工程	乾燥工程
処理剤	水 界面活性剤 (ドデカノール硫酸 エステルナトリウ ム塩)	純水 (抵抗率: 12 M $\Omega$ -cm)	空気
温度	45°C	25°C	80°C
圧力	—	50 kg·f/cm <sup>2</sup>	5 kg·f/cm <sup>2</sup>
処理時間	3分	20秒	1分
その他	超音波処理 (28kHz 400W)		

【0149】

※ ※ 【表23】  
表23

層の名称	使用ガスおよび流量 (sccm)	$\mu$ Wパワー (W)	内 圧 (mTorr)	基体温度 (°C)	膜 厚 ( $\mu$ m)
第1の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 500	1000	4	250	20
	CH <sub>4</sub> 30 → 0				
	SiF <sub>4</sub> /SiH <sub>4</sub> ( ) → ( )				
	He 500				
第2の 光導電層	SiH <sub>4</sub> 300	1000	7	250	3
	He 1500				
表面層	SiH <sub>4</sub> 30	1000	8	250	0.5
	CH <sub>4</sub> 500				
	SiF <sub>4</sub> 10				
	He 1000				

【0150】

★ ★ 【表24】

表24

炭素分布	表面 曇り	帯電能	感度	感度 むら	残留 電位	白ボチ	ハーフ トーン むら	ゴースト	温度 特性
第12図	○	○	○	○	○	○	○	○	○
第13図	○	○	○	○	○	○	○	○	○
第14図	○	○	○	○	○	○	○	○	○
第15図	○	○	○	○	○	○	○	○	○
炭素なし	○	○	○	○	○	○	○	○	△

## 【0151】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明のよれば、金属基体上に機能性膜を形成する工程を含む電子写真感光体製造方法に於いて、特に金属基体上に本発明の層構成であるアモルファスシリコンを母体とした電子写真感光体膜をプラズマCVD法により形成する工程を含む電子写真感光体製造方法において、前記光受容層を形成する工程の前に、前記導電性基体の表面層を所定の精度で切削する工程と、この切削工程後に、切削された導電性基体表面を洗浄する工程及び洗浄された導電性基体の表面を純水に接触させる工程とを行うようにしたので、均一な高品位の画像を与える電子写真感光体を安価に、かつ安定して有機溶剤等による環境の汚染の心配がなく製造することが可能である。

【0152】さらに、本発明によれば光導電層を導電性基体から炭素原子を連続的に変化させることによって、電荷（フォトキャリア）の発生と該発生した電荷の輸送という電子写真感光体にとっての重要な機能をなめらかに接続させることが可能となり、従来の電荷発生層と電荷輸送層を分離した、いわゆる機能分離型光受容部材で問題となる、電荷発生層と電荷輸送層の間の光学的エネルギーギャップの差による電荷の走行不良を防ぎ、光感度の向上および残留電位の低減に貢献する。

【0153】また、第1の光導電層に炭素が含有されていることにより光受容層の誘電率を小さくすることができるために、層厚当りの静電容量を減少させることができ、高い帯電能と光感度において著しい改善がみられ、さらに高電圧に対する耐圧性も向上する。

【0154】そして、炭素を多く含む層を導電性基体側に設置することにより導電性基体からの電荷の注入を阻止することにより帯電能が改善され、さらに導電性基体と光導電層との密着性が向上し、膜の剥離や微小な欠陥の発生を抑制することができる。膜の密着性が向上することで、連続して大量に画像形成を行なってもクリーニングブレードや分離爪へのダメージが少なく、クリーニング性および転写紙の分離性も良好になる。従って、画像形成装置としての耐久性を飛躍的に向上させることができる。さらに誘電率の低下により高電圧に対する耐久\*50

\*性も向上するため光受容部材の一部が絶縁破壊することによって起こる「リークボチ」がさらに発生しにくくなる。

【0155】本発明の第2の光導電層を用いることにより、特に高感度、低残留電位が達成でき、さらにゴースト低減にも優れている。

【0156】また本発明により、製造後の感光体表面の曇りといった外観不良での歩留まりを大幅に上げ、特に帯電能むら、感度むら、ハーフトーンむらといった電気特性のむらを大幅に抑えることができる。

【0157】以上のような効果は、例えばマイクロ波CVD法のように堆積速度を速くして層形成を行なったときに特に顕著に現われる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真感光体製造方法を実施するために使用される基体表面処理装置の一例を示す概略断面図である。

【図2】(a)はマイクロ波プラズマCVD法により円筒状基体上に堆積膜を形成するための堆積膜形成装置の一例を示す概略縦断面図、(b)は同横断面図である。

【図3】従来の堆積膜形成の前処理として基体の洗浄を行うための洗浄装置を示す概略断面図である。

【図4】高周波プラズマCVD法により円筒状基体上に堆積膜を形成するための堆積膜形成装置を示す概略縦断面図である。

【図5】本発明の電子写真感光体の製法において、構成された層構成を示す説明図である。

【図6】従来の電子写真感光体の層構成を示す説明図である。

【図7】本発明の実施品の光導電層の炭素含有量の変化パターンを示すグラフである。

【図8】本発明の実施品の光導電層の炭素含有量の変化パターンを示すグラフである。

【図9】本発明の実施品の光導電層の炭素含有量の変化パターンを示すグラフである。

【図10】比較品の光導電層の炭素含有量の分布パターンを示すグラフである。

【図11】比較品の光導電層の炭素含有量の分布パター

45

ンを示すグラフである。

【図12】本発明の実施品の光導電層の非素含有量の変化パターンを示すグラフである。

【図13】本発明の実施品の光導電層の非素含有量の変化パターンを示すグラフである。

【図14】本発明の実施品の光導電層の非素含有量の変化パターンを示すグラフである。

【図15】本発明の実施品の光導電層の非素含有量の変化パターンを示すグラフである。

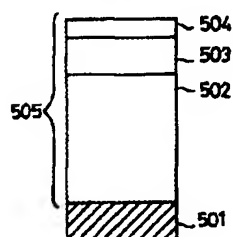
【符号の説明】

101 基体  
102 処理槽  
103 基体搬送機構  
111 基体投入台  
121 基体洗浄槽  
122 洗浄液  
131 純水接触槽  
132、142 ノズル  
141 乾燥槽  
151 基体搬出台  
161 搬送アーム  
162 移動機構  
163 チャッキング機構  
164 エアーシリンダー  
165 レール  
201 反応容器  
202 マイクロ波導入窓  
203 導波管  
204 排気管  
205 円筒状基体  
206 放電空間  
207 ヒーター  
209 回転軸  
210 モーター  
211 直流バイアス電源  
212 バイアス印加用電極  
301 基体

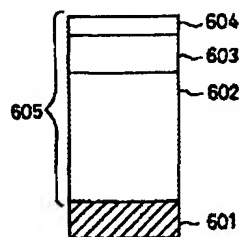
46

302 処理槽  
303 基体搬送機構  
311 基体投入台  
321 基体洗浄槽  
322 洗浄液  
351 基体搬出台  
361 搬送アーム  
362 移動機構  
363 チャッキング機構  
10 364 エアーシリンダー  
365 レール  
400 堆積膜形成装置  
401 反応容器  
402 円筒状基体  
403 円筒状基体加熱用ヒーター  
404 原料ガス導入管  
405 高周波マッチングボックス  
406 原料ガス導入用配管  
407 反応容器リークバルブ  
20 408 メイン排気バルブ  
409 真空計  
410 原料ガス供給装置  
411～416 マスフローコントローラー  
417～422 原料ガスポンプ  
423～428 原料ガスポンプバルブ  
429～424 原料ガス流入バルブ  
435～440 原料ガス流出バルブ  
441～446 圧力調整器  
447 バルブ  
30 501、601 基体  
502 第1の光導電層  
503 第2の光導電層  
504、604 表面層  
505、605 光受容部層  
602 電荷輸送層  
603 電荷発生層

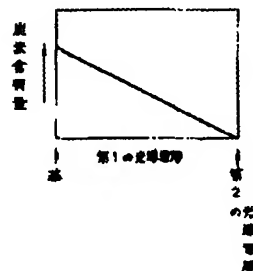
【図5】



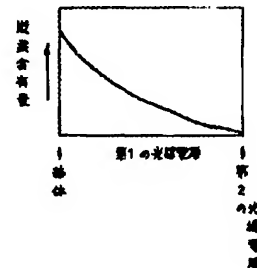
【図6】



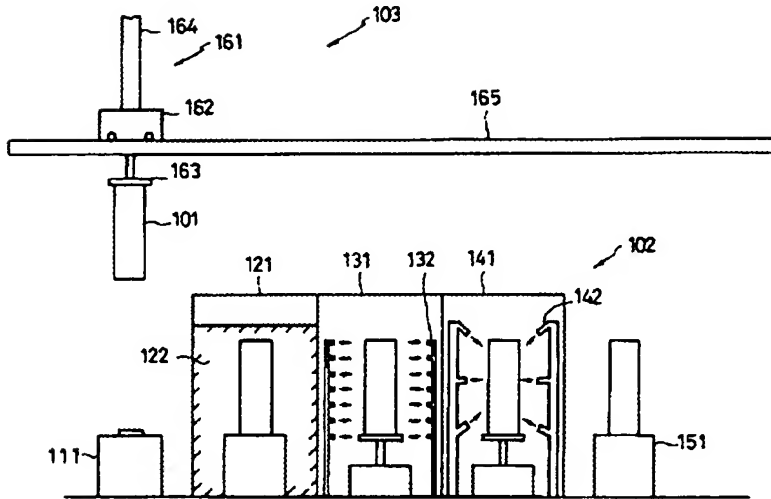
【図7】



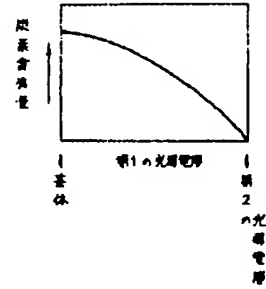
【図8】



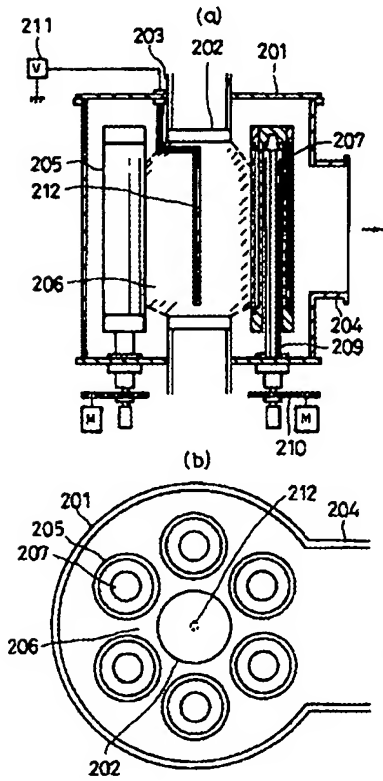
【図1】



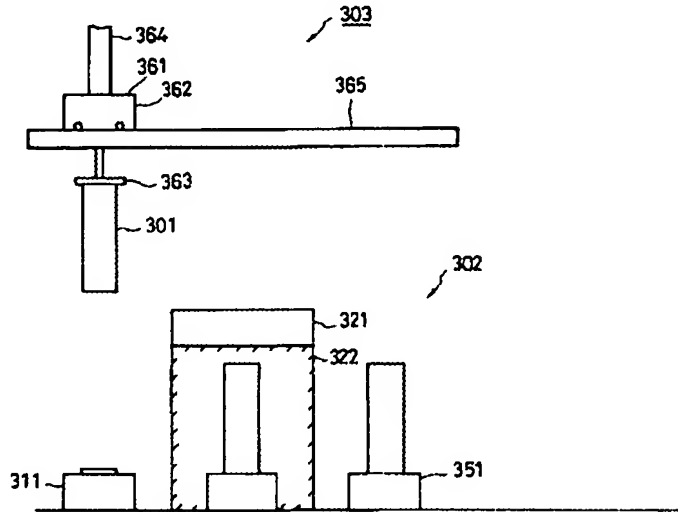
【図9】



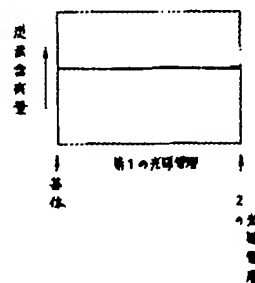
【図2】



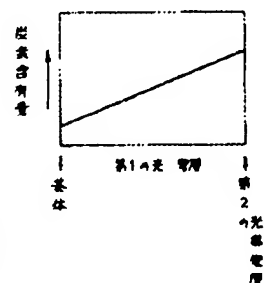
【図3】



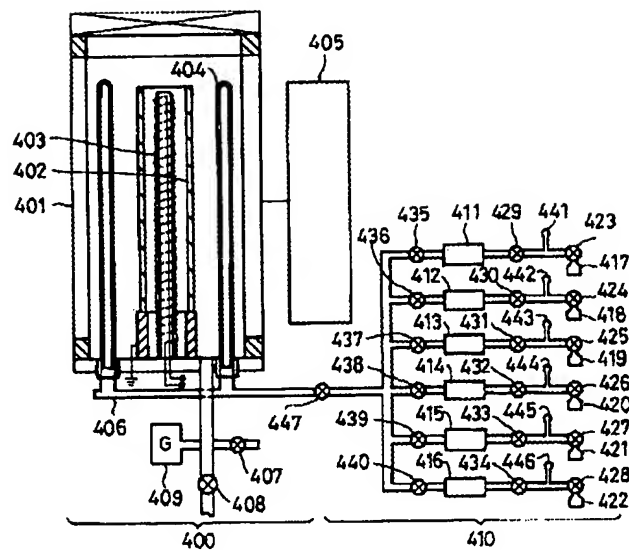
【図10】



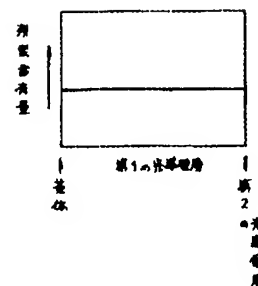
【図11】



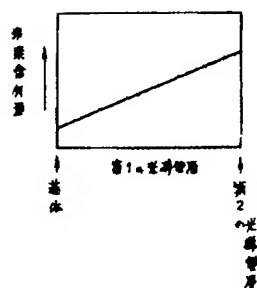
【図4】



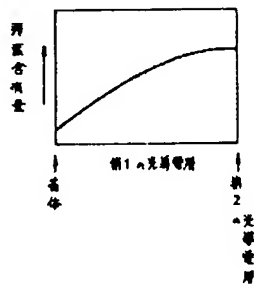
【図12】



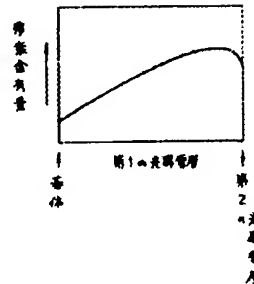
【図13】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G03G 5/10

識別記号

F I

G03G 5/10

B

(72)発明者

▲高▼井 康好

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
ヤノン株式会社内

(72)発明者

片桐 宏之

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
ヤノン株式会社内

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, DB名)

G03G 5/08

G03G 5/10

